

20 4747

DIALOG(R)File 352:Derwent
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004568152

WPI Acc No: 1986-071496/198611

Melt processable tetrafluoroethylene copolymer prodn. - by coagulating
non-elastomeric TFE copolymer sepg. copolymer from aq. medium, drying,
sintering, exposing in fluorine-atmos.

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60240713	A	19851129	JP 8596183	A	19850508	198611 B
CA 1248292	A	19890103				198906
JP 95030134	B2	19950405	JP 8596183	A	19850508	199518

Priority Applications (No Type Date): US 84608862 A 19840510

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 60240713	A	15		
-------------	---	----	--	--

JP 95030134	B2	10	C08F-214/26	Based on patent JP 60240713
-------------	----	----	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 60240713 A

Melt-processable tetrafluoroethylene copolymer is prepd. (A) by coagulating melt-processable copolymer and substantially non-elastomeric tetrafluoroethylene copolymer comprising 80-99.5 mol.% of tetrafluoroethylene and 0.5-20 mol.% of at least one copolymerisable monomer, from aq. polymerisation medium by mechanical agitation or by addition of chemical gelating agent to form viscous gel comprising the copolymer and aq. medium, and adding the formed viscous gel with solvent substantially immiscible in water with stirring to disintegrate into granules, (B) sepg. the coagulated copolymer from aq. medium, (C) removing water from the sepd. copolymer granules by drying, (D) partly sintering the dried copolymer at temp. between lower by 25 deg.C than the melt initiating pt. and first endothermic peak melting temp. as measured by differential scanning calorimeter after the friction coefft. has been reduced to a value of lower than 60 but before the granules have been agglomerated, (E) exposing the partly sintered copolymer granules under F2 gas-contg. atmos. until total number of unsatd. terminal gps. has been reduced to 80 gps. per 10 power-6 C-atoms and (F) sepg. the copolymer from the F2 gas con-g. atmos..

ADVANTAGE - The process provides melt-processable tetrafluoroethylene copolymer having favourable fluidity of particles and thermal stability. The treated copolymer may be extruded around wire or into film or tube and used as coating or lining material, or rotary moulded into hollow prod.. (Provisional Basic previously advised in week 8603).

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08F-214/26

International Patent Class (Additional): C08F-006/00; C08F-008/00;
C08F-214/24; C08J-003/12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-240713

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月29日

C 08 F 214/24
6/007349-4J
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 溶融加工しうるテトラフルオロエチレン共重合体とその製法

⑯ 特 願 昭60-96183

⑰ 出 願 昭60(1985)5月8日

優先権主張 ⑱ 1984年5月10日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 608862

⑳ 発 明 者 マーリン・ドワイト・ アメリカ合衆国ウエストバージニア州6105ビエンナ・アシ
バックマスター ユウツドドライブ 16

㉑ 発 明 者 レイ・ビクター・フォ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26102バーカースバ
ス ーグ・フェアビューハイツナンバー 8

㉒ 発 明 者 リチャード・アラン・ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105ビエンナ・ア
モーガン パートメント 3・ツエンティセブンスストリート 1013

㉓ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007
ンド・カンパニー

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

溶融加工しうるテトラフルオロエチレン共重合体とその製法

2 特許請求の範囲

1. 水性の重合媒体中で調製した、溶融加工の可能な、実質的に非エラストマー性のテトラフルオロエチレン共重合体の処理方法にして

A. 80-99.5モル%のテトラフルオロエチレンと0.5-2.0モル%の少なくとも1種の共重合可能なモノマーから成る溶融加工の可能なテトラフルオロエチレン共重合体をその水性重合媒体から凝固させ、ここで凝固は、機械的攪拌または化学的ゲル化剤の添加の何れかにより共重合体と媒体の粘稠なゲルを生成させ、然るのち、生成したゲルを機械的な攪拌を伴う本質的に水と混合しない液体の添加によりグラニューールへと破壊することによって、遂行し;

B. 凝固した共重合体を水性の媒体から分離し

C. 分離した共重合体から乾燥によって水を除去し;

D. 乾燥した共重合体を、示差走査熱量計融解開始温度よりも2.5℃低い温度とその最初の融解吸熱ピーク温度の間の温度において粒子の摩細係数が60未満となるが共重合体が凝集するようになる前で、部分的に焼結し;

E. Dにおける共重合体を不安定求端基の総数が10⁴の脱素原子当り80未満となるまでフッ素ガス含有雰囲気にとらし;

F. 然るのち共重合体をフッ素ガス含有雰囲気から分離する、ことから成る該処理方法。

2. 凝固のための化学的ゲル化剤は少なくとも1種の鉱酸である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 化学的ゲル化剤は有機酸である、特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 段階D及びEを同時に行なう、特許請求の範囲第1、2又は3項の何れかに記載の方法。

5. 80~89.5モル%のテトラフルオロエチレンと0.5~20モル%の少なくとも1種の共重合可能なモノマーから成る溶融加工の可能な、実質的に非エラストマー性テトラフルオロエチレン共重合体にして、

(a) 372℃において 0.1×10^4 乃至 100×10^4 ポアズの溶融粘度、

(b) 実質的に球形の粒子形態及び1.5未満の球形係数、

(c) 60未満の摩滅係数、

(d) 10°炭素原子当り全体で80未満の不安定末端基、該末端基は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{COOR}$ を含んで成り、ここでRは1~6炭素原子のアルキル基である、

(e) 200~3000マイクロメートルの平均粒径

を有することを特徴とする該共重合体。

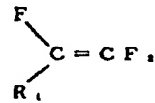
6. 1.20を超える融解熱比を有する、特許請求

の範囲第5項記載の共重合体。

7. 溶融粘度は372℃において 0.5×10^4 乃至 20×10^4 ポアズであり且つ重量平均粒径は200~500マイクロメートルである、特許請求の範囲第5項または第6項記載の共重合体。

8. 溶融粘度は372℃において 1×10^4 乃至 100×10^4 ポアズであり、且つ重量平均粒径は700~3000マイクロメートルである、特許請求の範囲第5項または第6項記載の共重合体。

9. 共重合可能なモノマーは式：



式中でR₁は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{O}-\text{Rf}$ または $-\text{O}-\text{Rf}-\text{X}$ であり、ここでRfは1~12炭素原子のパーフルオロアルキル基であり、且つXはHまたはCである、

によって表わされる、特許請求の範囲第5項また

は第6項記載の共重合体。

10. 共重合可能なモノマーはヘキサフルオロプロピレンである、特許請求の範囲第9項記載の共重合体。

11. 共重合可能なモノマーはパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)である、特許請求の範囲第9項記載の共重合体。

3 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は良好な粒子流れ特性と熱安定性を有する溶融加工可能な(melt-processible)テトラフルオロエチレン共重合体に関するものである。

このような溶融加工可能な共重合体は針金上に押出し、又はフィルムあるいは管状に押出すことができ、又はコーティングとして使用することができ、あるいは中空製品を製造するたの回転成形用またはライニングにおいて用いることができる。

発明の要旨

テトラフルオロエチレン共重合体には2種類のもの

がある。一つは非溶融加工性の重合体であり、これは溶融粘度が高過ぎるために通常の溶融押出し方法によっては加工できない。その代りに、これらの重合体は、製造された重合体の種類に依存して、通常は焼結するか又はペースト押出しを行なう。他の部類は溶融押出しの可能な範囲の溶融粘度を有する溶融加工性のテトラフルオロエチレン共重合体である。

重合装置及び/又は凝固装置からの直接の溶融加工可能なテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体樹脂は、フラッフ(fluff)又は粉末と呼ばれる。フラッフは通常は、米国特許第3,085,083号に記すように、湿熱処理及び/又は溶融押出しによって安定化する。自由流動性の粉末(以下グラニュールと記す)を溶融押出しベレットとすることが好ましい場合、又は高純度の樹脂が望ましい場合において回転柱型(rotocasting)のような応用がある。回転ライニング(rotolining)と回転塗装(rotocoating)はいくつかの技術的観点で回転成形(rotomolding)とは異なっているけれ

を熱処理してそれを硬化させるが、それを完全に溶融又は実質的に変形させないようにする)。硬化は、望ましい粒徑へのよい分け又は機械的なよい分けを容易にし且つ碎けやすさを低下させるために取扱いを容易にする。次いでグラニユーールをフッ素含有雰囲気から出すことによって不安定な末端基を安定なフッ素化した末端基に変換し、それによって、その後の最終使用熱加工処理の間の発泡すなわち揮発性物質の発生を低下させる。

これらのグラニユーールは、低い発泡傾向と結び付いた最適の粒徑及び自由流動性の理由によって、回転注型用として特によく適している。

本発明の安定化した自由流動性グラニユーールのもう一つの利点は、このようなグラニユーールが通常の熱可塑性加工装置中で溶融加工してないために、金属汚染が少ないということである。

発明の説明

テトラフルオロエチレンと共重合させることができる代表的なエチレン性不飽和モノマーは下

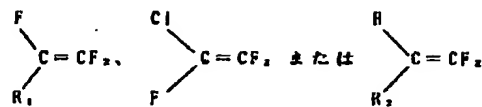
ビルビニルエーテル)の混合物のような、それらの混合物を包含する。モノマーは式 $Rf-O-CF_2=CF_2$ のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル);またはヘキサフルオロプロピレン;または式 $Rf-CH=CH_2$ の化合物から選ぶことが好ましいが、ここで Rf は 1~12 炭素原子のパーフルオロアルキル基である。

モノマー含量は 0.5 モルパーセントから約 20 モルパーセントに至るまでの範囲とすることができ、且つ 2 種以上のモノマーを存在させることもできる。

モノマー含量は、共重合体がエラストマーではなくてプラスチックであるように、すなわち、共重合体が部分的に結晶性であり且つ押出し後に室温において 2 倍に延伸した状態から最初の長さへの急速な収縮を示すことがないように十分に低いものとする。

TFE と各種のモノマーとの水系における共重合体は公知である。反応媒体は、水、モノマー、分散剤、フリーラジカル重合開始剤、任意的に、

式によって表わされる:



式中で R_1 は $-Rf$ 、 $-Rf-X$ 、 $-O-Rf$ または $-O-Rf-X$ であり、ここで Rf は 1~12 炭素原子のパーフルオロアルキル基であり、 $-Rf-$ は連続の両末端に付加原子鎖を有している 1~12 炭素原子のパーフルオロアルキレン 2 個基であり、且つ X は H または Cl であり;且つ R_2 は $-Rf$ または $-Rf-X$ である。

特定の共重合しうるフッ素化エチレン性不飽和モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(n-プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(n-ヘプチルビニルエーテル)、3,3,3-トリフルオロプロピレン-1、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキセン-1、3-ヒドロパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、または、たとえばヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(プロ

ピルビニルエーテル)の混合物のような、それらの混合物を包含する。モノマーは式 $Rf-O-CF_2=CF_2$ のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル);またはヘキサフルオロプロピレン;または式 $Rf-CH=CH_2$ の化合物から選ぶことが好ましいが、ここで Rf は 1~12 炭素原子のパーフルオロアルキル基である。

20~140℃の重合温度と1.4~7.0MPaの圧力が一般に用いられる。一般に比較的高い温度と圧力は、特にモノマーがTFEと比較して反応性が低い場合に、重合速度を高めるために用いられる。TFE及び場合によってはモノマーを連続的に反応器に供給して反応圧力を保持するか、または場合によっては、モノマーを最初に全部加え且つ圧力をTFEの供給のみによって保持する。モノマー(類)は望ましい最終分散物固形分(15~50%)が達成されるまで供給する。反応器の撹拌速度は重合の間に一定に保ってもよいし、あるいは重合速度を制御するために変化させてもよい。

一般に用いられる開始剤は、たとえば過硫酸アンモニウムまたはカリウム、あるいは二コハク酸ペルオキシドのようなフリーラジカル開始剤である。分散剤は水性媒体の重量に基づいて0.01~0.

乾燥した粒子は一般に球状であって、1.5未満、好ましくは1.2未満の球形係数を有している。球形係数は粒子の粗さの程度の尺度である。1という球形係数は幾何学的に球形の粒子を表わす。

次いで粒子を、本明細書中に記すように、摩擦係数が60未満、好ましくは25未満となるがしかしグラニューールが凝集する前まで、熱処理によって硬化させる。

“グラニューールが凝集する前”という用語は、後で定義するようなD50が20%を超えるほど増大することがないということを意味する。

製造段階において生成するグラニューールの熱硬化は、共重合体の融点に比較的近い温度で生じる。硬化が生じる温度は、共重合体の融点のみではなく、たとえばコモノマー及び分子量分布のような他の性質にも依存する。これらの特性は融解の開始が起る温度に影響を与える。

この熱硬化現象は共重合体グラニューールを、以下に記す差示量熱計(DSC)によって測定するときの共重合体の融点と溶融開始温度よりも2

5で低い温度の範囲内の温度に保つときに生じる。グラニューールをこの範囲内の温度に対して有用な程度の硬化を付与するために十分な時間にあたって、さらさなければならぬ。その結果生じる熱硬化したグラニューールは、完全に融解していない、部分的に焼結(sinter)しているのみである。以下に定義するような融解熱比が1.2よりも小さいときは、重合体グラニューールは溶融し且つ融合し始めている。熱硬化後に、グラニューールは、製造プロセスにおける後続する段階の間、且つまた溶融加工中における摩擦と微粒子の発生に防止において有用な程度の硬化を有している。

グラニューールに対する製造工程は、場合によっては、有用な粒子特性を保ちながら大き過ぎる粒子を破壊する選択した網目の大きさのふるいを通して全グラニューールを機械的に押しつけるふるい造粒(screen granulation)のような、分粒をも包含することができる。熱硬化及びフッ素化の間に多少のかたまりの生成が起る。このようなふるい粒状化は、回転注型操作に影響がある、これら

のかたまりの除去に効果的である。

これらの粒子は不安定な末端基を有している。重合から直接に得られる未処理の重合体中に存在する末端基は、使用する開始剤及びpHと分子量の調節剤の存在に依存する。たとえば、過硫酸アンモニウムまたはカリウムを開始剤として用いる場合には、重合体の末端基は、本質的にすべてがカルボン酸基($-CO_2H$)である。酸末端基はモノマー及びダイマー形態の両方で認められる。たとえば水酸化アンモニウムのようなpH調節剤が存在する場合には、大部分のカルボン酸末端がアミド末端($-CONH_2$)に変化しているものと思われる。たとえばノタノールのような分子量調節剤を用いる場合には、末端の一部がカルビノール($-CH_2OH$)並びに比較的安定なフルオロノチル末端($-CF_2H$)となるものと思われる。ノタノールの存在はノチルエステル末端($-CO_2CH_2$)をも与える可能性がある。ビニル末端($-CH_2=CH-$)は一般に重合の直接的な結果ではなく、最初に生成したカルボン酸末端の脱カルボキシル化

の結果として生成する。酸フッ化物末端($-COF$)は一般にビニル末端またはカルビノール末端の空気酸化によって生じる。上記の末端基の全部($-CF_2H$ を除く)が熱的及び/または加水分解的に不安定であるものと思われる。これは“不安定末端基”という用語が意味するものである。これらは溶融加工の間に気泡又は空隙(voids)を生じる傾向を有する。これらの空隙は製造した製品の物理的または電気的性質に影響を及ぼす可能性がある。重合体中の10%の炭素原子当りに80未満のこれらの不安定末端基を有することが望ましい。

上記の不安定末端基はフッ素による重合体の処理によって減少または除去することができる。フッ素化は種々のフッ素ラジカル発生化合物を用いて行なうことができるが、重合体をフッ素ガスと接触させることが好ましい。フッ素との反応はきわめて発熱的であるから、フッ素をたとえば窒素のような不活性ガスで希釈することが好ましい。フッ素/不活性ガス混合 中のフッ素の含量は1-5

100.0gの重合体(W₀)を、あらかじめ重さ(W₁)を計ってあるパン上に置く。ドーム状のふたをかぶせて、フリッチバルベリゼッテ(商品名)装置中に入れる。あらかじめ振幅を1.5mmに設定する(3つの振幅設定)。

保持荷重をふたに取り付け、しっかりと締める。タイマーを10分にセットして動かし始める。10分後にふたとふたを取り去り、ふたの底の縁の内側に付着する重合体をパン中にはらい落す。パンの重さ(W₁)を計る。12個のステンレス鋼ボールをふたの上に置き、パン/ふた/ふたを再び組み立て、バルベリゼッテ中に入れる。10分後に再びふたを分解して、底の縁の内側に付着する重合体を再びパン中にはらい落す。パンと内容物の重さ(W₂)を再び計る。次のようにして摩擦係数を計算する：

$$\text{摩擦係数} = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_0 - (W_1 - W_2)} \right) 100$$

球形係数の測定

少量の試料を顕微鏡のガラススライド上に置き、

僅かに振ることによって単一層に分散させたのち、顕微鏡写真をとる。印刷上で、各粒子の最大及び最小直径(aおよびb)を、ランダムに選んだ30を越える粒子について、±5%以内まで正確に測る。

米国特許第3,911,072号の方法に従って、次のようにして球形係数を計算する：

(n=測定した粒子の数)

$$\text{球形係数} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{b_i} \quad (i=1, 2, 3, \dots, n)$$

末端基分析

フルオロカーボン重合体中の末端基を圧縮成形フィルムの上外スペクトルによって定量する。この方法は、たとえば米国特許第3,085,083号のような既存の特許中に記されている。

末端基の数の定量的測定は、対象となる末端基を含有するモデル化合物について測定した吸光率を用いて行なわれる。関係ある末端基、その吸収波長及びモデル化合物から求めた校正係数を、以下に示す：

波長 校正係数

末端基	マイクロメートル	(CF)
-COF	5.31	408
-CO ₂ H(M)	5.52	335
-CO ₂ H(D)	5.84	320
-CO ₂ CH ₃	5.57	388
-CONH ₂	2.91	914
-CF=CF ₂	5.57	635
-CH ₂ OH	2.75	2220

M=モノマー、D=ダイマー

校正率は10⁴炭素原子当りの末端基の数として末端基値を与えるための数値的換算値である。重合体フィルム中の各種の末端基の濃度は一般に下式によって得られる：

$$10^4 \text{炭素原子当りの末端基} = \frac{\text{吸光度} \times CF}{\text{フィルムの厚さ}}$$

ここでフィルムの厚さはミリメートル単位である(±0.003mm)。

吸光度のピークの一部は、-CO₂H(D)、-CO₂H(M)、及び-CF=CF₂末端基が全部存在している場合には、相互に干渉するおそれがある。

る。-CO₂H(D)(水素結合したカルボン酸ダイマー)及び-CF=CF₂末端基の吸光度に対する補正が関与されている。これらは次のとおりである(ここでμは波長マイクロメートルである)：

$$\text{吸光度} 5.46 \mu (0.3 \times \text{吸光度} 5.58 \mu) = \frac{\text{-CO}_2\text{H(D)に}}{0.91} \text{に対する補正吸光度}$$

$$\text{吸光度} 5.57 \mu (0.3 \times \text{吸光度} 5.58 \mu) = \frac{\text{-CF=CF}_2\text{に}}{0.91} \text{に対する補正吸光度}$$

-CONH₂又は-CO₂CH₃の存在もまた酸と-CF=CF₂の吸光度に干渉する。これらの基は一般に重合に対する添加剤の結果であるから、それらの存在は一般に予知可能である。5.8マイクロメートルの近傍における-CONH₂吸光度の存在は2.91マイクロメートルにおける-CONH₂の吸収帯の検索によって照合することができる。

重合体フィルム(厚さ0.25-0.30mm)を、装置の比較室中に分析下の末端基を含んでいないことが既知の同じ厚さのフィルムを入れたパーキン-エルマ-283B分光光度計を用いて測定する。装置を1の応答時間設定、12分の測定時間設定、

度下80℃からピーク温度上30℃までのベースラインを用いる微分的な積分によって決定する。
“融解開始温度”は、デュボングェネラル分析プログラム、バージョン1.0を用いる第一の融解定数の微分のプロットによって図的に決定する。これは拡張した微分曲線が最初にゼロベースライン(融解曲線の低温端上)から0.2mW/分だけ増大したところの温度と定義する。

実験例 1

米国特許第4,380,618号の一般的方法に従って、遊離酸アンモニウム及びカリウム開始剤とパーフノオロカブリン酸アンモニウム界面活性剤を用いて水性媒体中でTFEとHFPを重合させることによって、水性分散物としてテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(TFE/HFP)共重合体、HFP7.8モル%、を得た。この共重合体を、ビーカー中に13mm突き出る、等しい間隔を置いた4枚の長方形ジャマ板を備え、3.5リットルのステンレス鋼ビーカー(直径152mm)中で、500mlの脱イオン水で希釈した12

50mlの分散物(固形分28.4%)を使用して凝固させた。攪拌機の別機は、時計回りで回転させるときに水平から上方へと押し上げる35~40℃のピッチで直径17mmの軸上に溶接した4枚の34mm×17mm×3.2mm(厚さ)の刃を有していた。別機の直径は85mmであった。内容物を900回転/分で攪拌し且つ3.0mlの70重量%硝酸を加えることによって濃厚ゲルを与えた。3分後に、160mlのフロン(商品名)113を加えてゲルを破壊して重合体を粒状とした。5分後に攪拌を中止した。水相を抜き出し、1000mlの脱イオン水を加え、重合体を500回転/分で5分間攪拌した。水相を再び抜き出し、重合体を150℃の空気オーブン中で4時間乾燥した。この手順全体をさらに3回繰返して、全体で1500gの重合体(熔融粘度372℃において 8.2×10^{-4} ポアズ)を得た。この共重合体を30ノッシュのふるい上でふるって微細物を除去し、1210ミクロメートルのD50と1.33の球形係数を有する生成物を得た。約1000gのこの重合体を試料

分割器を用いて本質的に等しい8試料に分割した。その中の7試料を空気オーブン中で種々の条件で焼成してグラニュールを硬化させた。8番目の試料は比較として焼成しないで残した。全8試料に対して測定した摩擦係数を下に示す。

焼成条件

試料	時間, hr	温度℃	摩擦係数
1	2	222	35.5
2	2	239	19.5
3	4	233	4.7
4	2	239	6.0
5	4	239	2.2
6	2	245	3.9
7	4	245	1.8

非焼成比較

92.3

試料1~7に対する温度はすべてDSC融解開始温度より25℃低い温度と融解吸熱ピーク温度の間である。

この重合体の2試料(ふるい分けして微細物を除いたのち試料各125g)、すなわち239℃で

4時間焼成してグラニュールを硬化させた試料、及び焼成していない第二の試料を、窒素雰囲気中の25%フッ素を用いて、0.69MPaのゲージ圧力で、160℃において4時間ステンレス鋼瓶とう管中でフッ素化した。全処理時間はちょうど5時間であった。これらの試料を30ノッシュのふるい上でふるい分けして、瓶とう管処理中に生じた微粒子の量を測定し下記の結果を得た:

生じた微粒子%

試料	摩擦係数	(30ノッシュを通過)
未焼成	92.3	6.1
239℃で焼成	2.2	0.5

DSCの結果は以下のとおりであった:

	焼成前	焼成後
ピーク温度	282℃	263℃
融解熱比	1.45	1.58
融解開始温度	248℃	244℃

乾燥重合体は10⁻⁶炭素原子当り440の不安定求核基を有していた。フッ素化後には不安定求核基が全く認められなかった。

いて

PPVEコモノマー含量=1.3モル%

融解熱比=1.53

融解吸熱ピーク温度=311℃

融解開始温度=287℃

気泡指数=2.6

赤外走査は10°炭素原子当り93のアミド末端基及び10°炭素原子当りに僅かなビニル及び／またはカルボン酸末端基を示した。

この樹脂を約285℃で3時間熱硬化させたのち、20ノッシュのふるいを通じてグラニューールをふるい分けした。これは次のような特性値を示した：

平均粒径(D50)=340ミクロメートル

摩細係数=3.1

溶融粘度=7.9×10⁻⁴ポアズ、372℃にお

いて

PPVEコモノマー含量=1.3モル%

融解熱比=1.59

融解吸熱ピーク温度=311℃

溶融粘度=7.5×10⁻⁴ポアズ、372℃にお

いて

融解熱比=1.60

融解吸熱ピーク温度=311℃

融解開始温度=291℃

気泡指数=1.5

赤外分析はフッ素後に10°炭素原子当り50未満の不安定末端基が存在することを示した。

実施例 4

実施例3との手順と同様な手順によって、熱硬化した樹脂を得た。グラニューールを次のようにしてフッ素化した：反応器の容量の約1/4に相当する量の重合体グラニューールを実施例2の反応器内に密封して、5回転／分の反応器回転速度を用いて185～189℃において4時間フッ素化した。フッ素化後に、グラニューールをフリッチャルベリゼット(商品名)板という機上の米国製 30ノッシュ、直径203mmのふるいの中を押し通すことによって、その大きさを低下させた。直径19mmの12個のステンレス鋼ボールをふるいの上に置き、廃棄

融解開始温度=289℃

気泡指数=6.6

著るしく低下した摩細率はグラニューールの硬度の顕著な改良を示す。赤外分析は10°炭素原子当りに88のアミド末端基と僅かなビニル又はカルボン酸基を示した。

この樹脂を、気体と減圧の接続、電気ヒーター及び鼓とう形攪拌機を備えた高圧ステンレス鋼円筒形パッチ反応器を用いてフッ素化した。重合体グラニューールを装入して反応器を密閉した。先ず減圧としたのち、190℃のフッ素／窒素混合物(容量で25%/75%)によって1MPaのゲージ圧力に加圧した。全加工時間は始動、排気及び冷却時間を含めて、ちょうど5時間にわたった。グラニューールを循環空気オープン中で1時間以上加熱して残留のフッ素を除いた。粒子の完全性は保持された。グラニューールは次のような特性値を示した：

平均粒径(D50)=285ミクロメートル

摩細係数=6.3

した3.6%のきわめて硬い粒子を除く全材料がふるいを通過するまで振動させた。

粒状化した樹脂は次のような特性値を示した：

平均粒径(D50)=337ミクロメートル

摩細係数=4.1

球形係数=1.13

溶融粘度=8.0×10⁻⁴ポアズ、372℃にお

いて

PPVEコモノマー含量=1.2モル%

融解熱比=1.56

融解吸熱ピーク温度=311℃

融解開始温度=289℃

赤外分析は検出しうる末端基を示さなかった。

この試料の気泡指数は非熱硬化、非フッ素化比較試料の4.5と比較して1.1に過ぎなかった。

金型として3インチフランジ付きT字管を用いて、熱硬化、フッ素化グラニューールと非フッ素化比較グラニューールの回転ライニング性能の比較を行った。647gの量の樹脂を金型の内側に入れた。次いで金型を米国特許第4,312,961号

例 同第45頁第9行～第48頁第11行に「実施例4……多くの気泡」とあるを削除する。

以上

〔特許請求の範囲〕

『1. 水性の重合媒体中で調製した、溶融加工の可能な、実質的に非エラストマー性のテトラフルオロエチレン共重合体の処理方法であつて

イ. 80～99.5モル%のテトラフルオロエチレンと0.5～20モル%の少なくとも1種の共重合可能なモノマーから成る溶融加工の可能なテトラフルオロエチレン共重合体をその水性重合媒体から凝固させ、ここで凝固は、機械的撹拌または化学的ゲル化剤の添加の何れかにより共重合体と媒体の粘稠なゲルを生成させ、然るのち、生成したゲルを機械的な撹拌を伴う本質的に水と混合しない液体の添加によりメタニウムへと破棄することによつて遂行し;

Ｂ. 凝固した共重合体を水性の媒体から分離し;

Ｃ. 分離した共重合体から乾燥によつて水を除去し;

Ｄ. 乾燥した共重合体を、示差走査熱量計融解開始温度よりも25℃低い温度とその最初の融解

吸熱ピーク温度との間の温度において、粒子の摩擦係数が60未満となるまでで且つ共重合体が凝集するようになる前に部分的に焼結し;

Ｅ. Ｄにおける共重合体を不安定末端基の総数が 10^6 の炭素原子当り80未満となるまでフッ素ガス含有雰囲気中にさらし;

Ｆ. 然るのち共重合体をフッ素ガス含有雰囲気から分離する、ことから成る該処理方法。

2. 凝固のための化学的ゲル化剤が少なくとも1種の試薬である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 化学的ゲル化剤が弱酸である特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 段階Ⅱ及びⅢを同時に行なう特許請求の範囲第1, 2又は3項の何れかに記載の方法。

5. 80～99.5モル%のテトラフルオロエチレンと0.5～20モル%の少なくとも1種の共重合可能なモノマーから成る溶融加工の可能な、実質的に非エラストマー性テトラフルオロエチレン

共重合体であつて、

(a) 572℃において 0.1×10^4 乃至 100×10^4 ポアズの溶融粘度、

(b) 実質的に球形の粒子形態及び1.5未満の球形係数、

(c) 60未満の摩擦係数、

(d) 10^6 炭素原子当り全体で80未満の不安定末端基、該末端基は $-COOH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF$ 、または $-CONH_2$ を含む、

(e) 200～3000マイクロメートルの平均粒径

を有することを特徴とする該共重合体。

6. 1.20を超える融解熱比を有する特許請求の範囲第5項記載の共重合体。

7. 溶融粘度が572℃において 0.5×10^4 乃至 20×10^4 ポアズであり且つ重量平均粒径が200～500マイクロメートルである特許請求の範囲第5項または第6項記載の共重合体。

8. 溶融粘度が572℃において 1×10^4 乃至 100×10^4 ポアズであり、且つ重量平均粒

THIS PAGE BLANK (USPTO)